

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/053680

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT
Number: MI2003A002570
Filing date: 23 December 2003 (23.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 06 April 2005 (06.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/EP2004 / 053680



21.03.2005

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

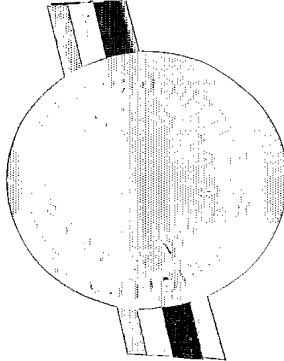
Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002570.



Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

Inoltre Istanza di correzione (pagg. 2) depositata alla CCIAA di Milano con prot. n. MI-V001680 del 28.05.2004.

ROMA li..... 08 FEB. 2005



IL FUNZIONARIO

..... Giampietro Garlotto

Giampietro Garlotto

MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 0 0 2 5 7 0

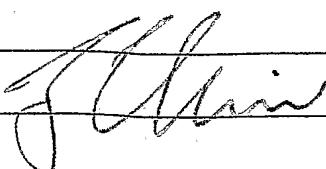
A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1 VIGNALI GRAZIANO				
NATURA GIURIDICA (PF/PG)	A2	PF	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3	VGNGZN54C04D158G
INDIRIZZO COMPLETO	A4 SASSO MARCONI (BO) / IT				
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1				
NATURA GIURIDICA (PF/PG)	A2		COD. FISCALE PARTITA IVA	A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4				
A. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO	B0	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1				
INDIRIZZO	B2				
CAP/LOCALITÀ/PROVINCIA	B3				
C. TITOLO	C1 PROCEDIMENTO PER COLORAZIONE DI MATERIALI CERAMICI				

D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1 VIGNALI GRAZIANO			
NAZIONALITÀ	D2 ITALIANA			
COGNOME E NOME	D1 GOIZZARDI FABRIZIO			
NAZIONALITÀ	D2 ITALIANA			
COGNOME E NOME	D1 GIORGI MICHELE			
NAZIONALITÀ	D2 ITALIANA			
COGNOME E NOME	D1			
NAZIONALITÀ	D2			

E. CLASSE PROPOSTA	SEZIONE		CLASSE		SOTTOCLASSE		GRUPPO		SOTTOGRUPPO	
	E1		E2	C04B33	E3		E4		E5	

F. PRIORITA' DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO										
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1				TIPO DATA DEPOSITO	F2				
	F3					F4				
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1				TIPO DATA DEPOSITO	F2				
	F3					F4				
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI	G1									
FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	DR. DIEGO PALLINI									

I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI (DPR 20.10.1998 N. 403).

NUMERO ISCRIZIONE ALBO COGNOME E NOME;	I1	N.484 DR. PALLINI DIEGO
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	NOTARBARTOLO & GERVASI S.P.A.
INDIRIZZO	I3	C.SO DI PORTA VITTORIA 9
CAP/LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20122 MILANO
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO N.ESALI. N. ES. RIS. N. PAG. PER ESEMPLARE

PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ. (OBBLIGATORI 1 ESEMPLARE)	1		35
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE, 2 ESEMPLARI)	0		
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	0		
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO

SI

PROCURA GENERALE

NO

RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE

NO

ATTESTATI DI VERSAMENTO

FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI)
DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)

SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)

DATA DI COMPILAZIONE

23 DICEMBRE 2003

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

EURO

DUECENTONOVANTUNO/80.=

A

D F

SI

NO

FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I

DR. DIEGO PALLINI

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 2003 A 0 0 2 5 7 0		COD.	15
C.C.I.A.A. DI	MILANO			
IN DATA	23 DICEMBRE 2003	IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME		
LA PRESENTE DOMANDA CORREDATA DI N.	00	FOGLI AGGIUNTIVI PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRARIPORTATO.		
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE				
IL DEPOSITANTE			L'UFFICIALE ROGANTE	
			CORTONESE MAURIZIO	

PROSPETTO MODULO A
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA **11 2003 A 0 0 2 5 7 0**DATA DI DEPOSITO: **23 DICEMBRE 2003**

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO

VIGNALI GRAZIANO SASSO MARCONI (BO) / IT

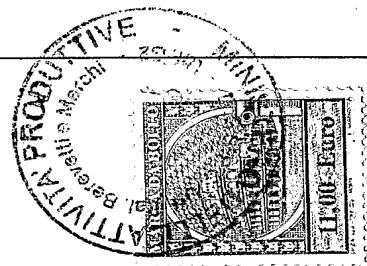
C. TITOLO

Procedimento per colorazione di materiali ceramici

E. CLASSE PROPOSTA	SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
O. RIASSUNTO		C04B33			

L'invenzione ha come oggetto un nuovo procedimento per la colorazione di materiali ceramici mediante l'impiego di soluzioni acquose di ioni cromofori. In particolare, si aggiungono determinati tipi di silice agli impasti ceramici che si vogliono colorare, dopodiché si applicano, sulla superficie degli stessi impasti ceramici additivati, soluzioni acquose comprendenti sali inorganici di Fe (II) o derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III).

P. DISEGNO PRINCIPALE



FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I	DR. DIEGO PALLINI
--------------------------------	-------------------

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento per colorazione di materiali ceramici"

a nome di: VIGNALI GRAZIANO

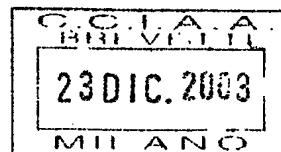
residente in: SASSO MARCONI (BO) / IT

Inventori designati: VIGNALI Graziano, GOIZZARDI Fabrizio,

GIORGI Michele

Dep. il

con il n.



CAMPO DELL'INVENZIONE

L'invenzione ha come oggetto un nuovo procedimento per la colorazione di materiali ceramici mediante l'impiego di soluzioni acquose di ioni cromofori.

STATO DELL'ARTE

MI 2003 A 0 0 2 5 7 0

Per la decorazione di materiali ceramici crudi o biscottati sono impiegate da tempo soluzioni acquose o idroalcoliche a base di sali e/o complessi organici di ioni cromofori. Grazie alle loro proprietà diffuse, le soluzioni coloranti penetrano dalla superficie sulla quale vengono applicate all'interno del materiale ceramico, sviluppando la colorazione "in situ" durante la cottura del materiale. La diffusione, sia verticale che laterale, delle soluzioni coloranti rende possibile ottenere effetti estetici molto apprezzati dal mercato quali decorazioni dai toni sfumati, effetti di chiaroscuro e di profondità normalmente non ottenibili mediante l'impiego dei più tradizionali pigmenti ceramici solidi. Inoltre tali soluzioni coloranti, penetrando per alcuni millimetri all'interno del materiale, rendono possibile ottenere manufatti decorati che possono essere

81

lavorati anche dopo cottura, asportandone lo strato superficiale in modo da realizzare prodotti levigati o lappati, senza compromettere l'estetica del decoro.

Le prime soluzioni coloranti a trovare applicazione industriale nel settore ceramico sono state le soluzioni acquose di sali inorganici di alcuni metalli di transizione (come risulta dal brevetto DE 20 12 304); in seguito gli stessi ioni cromofori sono stati impiegati anche sotto forma di sali e/o complessi organici.

Mediante l'uso delle soluzioni coloranti attualmente sul mercato è possibile ottenere una gamma cromatica piuttosto vasta. E' noto da tempo al tecnico del ramo che soluzioni acquose di derivati organici di cobalto, cromo e nichel possono essere utilizzate per ottenere rispettivamente i colori blu, verde oppure beige sul prodotto finito.

La ricerca di colori nuovi, che amplino la gamma cromatica disponibile tramite l'applicazione di soluzioni acquose, è tuttavia costantemente in corso. Una prima direzione di ricerca riguarda la possibilità di impiego di metalli cromofori diversi da quelli tradizionalmente utilizzati per la colorazione dei materiali ceramici: ad esempio il brevetto EP 704 411 descrive l'utilizzo di soluzioni acquose di sali organici Ru per ottenere il colore nero; il brevetto tedesco DE 195 19 168 descrive invece l'utilizzo di soluzioni acquose di Pd per ottenere una colorazione grigia ed il brevetto EP 1 105 358 infine descrive l'utilizzo di soluzioni di derivati organici di Au per ottenere colorazioni dal rosa al viola.

In tempi più recenti le ricerche di nuove colorazioni si sono indirizzate verso lo studio dell'utilizzo combinato di soluzioni coloranti contenenti

ioni cromofori e di additivi solidi da aggiungere agli impasti ceramici. Aggiungendo alle materie prime particolari additivi è possibile ottenere nuove ed imprevedibili colorazioni, in quanto l'additivo interagisce con gli ioni cromofori modificandone la resa cromatica. Così, ad esempio, la domanda di brevetto EP 888 260 descrive un procedimento per ottenere alcune nuove colorazioni basato sull'aggiunta di TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 e $ZrSiO_4$ all'impasto ceramico e successivo trattamento con soluzioni coloranti acquose di ioni cromofori.

Nonostante le ricerche sinora svolte, non è attualmente noto alcun procedimento di colorazione mediante l'utilizzo di soluzioni coloranti acquose il quale permetta di ottenere tonalità di colore dal rosso-bruno all'arancio-rosato, sulla superficie ed/o all'interno del materiale ceramico cotto.

Per ottenere queste colorazioni è noto dallo stato dell'arte l'impiego di pigmenti ceramici solidi a base di ferro, sia naturali (Gres di Thiviers) che di sintesi (Gres di Thiviers sintetico). I pigmenti solidi vengono normalmente aggiunti all'impasto ceramico "in massa" in modo che il colore rosso-bruno si sviluppi per tutto lo spessore del manufatto; con questa tecnica è possibile ottenere solamente decorazioni semplici con effetti estetici limitati (tipo "sale e pepe"). Alternativamente i pigmenti solidi possono essere applicati superficialmente sulle mattonelle mediante serigrafia; in questo modo è possibile ottenere - sulla sola superficie delle mattonelle - delle decorazioni simili a quelle realizzate mediante l'uso di soluzioni coloranti acquose di composti solubili, senza ottenere però gli elevati risultati estetici richiesti dal mercato e permessi



unicamente dalle soluzioni coloranti acquose (sfumature, effetti di chiaroscuro e penetrazione in profondità). Il Gres di Thiviers naturale contiene circa 90% di silice sotto forma di quarzo e il 10% di goetite (FeOOH). Sono noti nella prior art diversi metodi di preparazione del Gres di Thiviers sintetico; dalla domanda di brevetto EP 933 404 è noto ad esempio preparare uno "stain" costituito da Gres di Thiviers sintetico partendo da: composti del ferro, una matrice polverulenta costituita da un ossido e/o un silicato (in particolare silice amorfa) e da una o più sostanze ausiliarie. Il procedimento prevede che il composto di ferro sia portato ad intimo contatto con una matrice pulverulenta, amorfa almeno al 50%, ed avente area superficiale superiore a $40 \text{ m}^2/\text{g}$, eventualmente in presenza di sostanze ausiliarie tipo oli siliconici, per un tempo variabile tipicamente compreso tra 0.1 e 10 ore. Tali "stains" possono essere utilizzati in modo analogo ai pigmenti tradizionali per la colorazione "in massa" dei materiali ceramici. Oppure possono essere impiegati come componenti per la preparazione di composizioni coloranti per applicazioni superficiali. Anche se applicati sulla superficie di un materiale ceramico sotto forma di composizioni coloranti, la presenza di ossidi e/o silicati sospesi nella composizione impedisce la penetrazione del colore all'interno della massa ceramica. Non è pertanto possibile ottenere, anche mediante l'impiego di questi "stains" come coloranti applicati alla superficie del materiale, una colorazione rosso-bruna all'interno della massa ceramica che permetta risultati estetici paragonabili a quelli ottenibili con soluzioni coloranti acquose di ioni cromofori.



PROBLEMA TECNICO

Si pone pertanto il problema tecnico di trovare un nuovo procedimento di colorazione dei materiali ceramici mediante l'impiego di soluzioni coloranti contenenti ioni cromofori, che permetta di ottenere in superficie e/o all'interno del materiale ceramico cotto colorazioni attualmente non ottenibili con questa tecnica di colorazione.

DESCRIZIONE DELL'INVENZIONE

Il problema tecnico viene risolto mediante un nuovo procedimento di colorazione che permette di ottenere sulla superficie e/o all'interno del materiale ceramico cotto una variazione della risultante cromatica di soluzioni coloranti a base di ferro, caratterizzato dal fatto che:

(a) all'impasto ceramico viene aggiunto dal 1% al 15% in peso rispetto all'impasto ceramico secco di silice precipitata e/o gel di silice aventi superficie attiva $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ al momento della colorazione, detta superficie attiva S essendo definita dalla formula

$$S = A^*Gr, \text{ dove:}$$

Gr è la frazione granulometrica – espressa in percentuale - compresa tra 5 e 60 micron per la silice precipitata e tra 1 e 60 micron per il gel di silice e A è l'area superficiale della silice espressa in m^2/g misurata con il metodo B.E.T.;

(b) sulla superficie dell'impasto ceramico additivato vengono applicate soluzioni acquose comprendenti sali inorganici di Fe(II) o derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III);

(c) la variazione della risultante cromatica essendo pari a $\Delta E > 6$.



Nel sistema CIELab la grandezza ΔE esprime la differenza tra due colori ed è definita in funzione della differenza tra le coordinate cromatiche L^* , a^* e b^* del colore di interesse (sample) rispetto alle coordinate cromatiche di uno standard (std), mediante la formula

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

In cui $\Delta L^* = L^*(\text{sample}) - L^*(\text{std})$,

$$\Delta a^* = a^*(\text{sample}) - a^*(\text{std})$$

$$\Delta b^* = b^*(\text{sample}) - b^*(\text{std})$$

Il procedimento secondo l'invenzione permette di ottenere una variazione della risultante cromatica di soluzioni coloranti a base di ferro pari a $\Delta E > 6$, assumendo come riferimento (std) la colorazione sviluppata dalle stesse soluzioni sul medesimo impasto ceramico non additivato di silice. Nonostante normalmente due colori vengano visivamente percepiti come diversi se $\Delta E > 1$, una differenza $\Delta E > 6$, caratterizzata da un delta positivo di a^* (aumento del grado di rosso) e da un contributo negativo di L^* (aumento dell'intensità di colore), è in questo caso necessaria per ottenere una tonalità rosso-bruna di interesse commerciale.

La variazione della resa cromatica è dovuta alla interazione tra lo ione cromoforo del ferro e la silice secondo l'invenzione, aggiunta all'impasto ceramico. Su materiali ceramici ottenuti da impasti di composizione tradizionale le soluzioni coloranti a base di ferro sviluppano, dopo cottura, una colorazione dal beige al marrone scuro sul materiale grezzo e varie tonalità dal beige al marrone chiaro all'interno del corpo ceramico, in funzione della profondità di levigatura, della quantità di ferro applicata che a sua volta è funzione della quantità di soluzione deposta,

e della sua concentrazione in ferro. L'aggiunta all'impasto di silice secondo l'invenzione rende possibile ottenere colorazioni dal rosso-bruno all'arancio-rosato sia in superficie, sul materiale ceramico grezzo, sia all'interno della massa ceramica, quindi su un prodotto levigato.

Nello spazio colorimetrico $L^*a^*b^*$, L^* indica la luminosità ed è un valore che varia tra 0 e 100 (in cui 0 rappresenta il nero e 100 il bianco); a^* e b^* rappresentano rispettivamente la componente rosso(+ a^*)/verde(- a^*) e la componente giallo(+ b^*)/blu(- b^*). In termini di differenza di coordinate cromatiche, il procedimento secondo l'invenzione permette di ottenere un $\Delta E > 6$ che si manifesta essenzialmente con: ΔL^* negativo, cioè il colore ottenuto su impasti addizionati di silice secondo l'invenzione è "più scuro" rispetto al colore di riferimento, e Δa^* positivo, cioè la risultante cromatica delle soluzioni di ferro su impasti additivati di silice secondo l'invenzione ha una maggiore componente rossa.

La silice precipitata e il gel di silice utili alla realizzazione dell'invenzione sono caratterizzati da una superficie attiva $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ definita dalla formula

$$S = A^*Gr, \text{ dove}$$

S rappresenta la porzione dell'area superficiale complessiva (A) dovuta alla frazione percentuale di silice avente "granulometria attiva" (Gr). Esempio: una silica gel avente $A=250 \text{ m}^2/\text{gr}$ e Gr di 50% avrà $S=125 \text{ m}^2/\text{gr}$.

La granulometria attiva risulta compresa tra 5 e 60 micron per la silice precipitata e tra 1 e 60 micron per il gel di silice. La frazione granulometrica attiva individua la silice che al momento del trattamento



dell'impasto additivato con le soluzioni coloranti possiede la granulometria opportuna per interagire con dette soluzioni, dando luogo alla variazione della risultante cromatica. La variazione della risultante cromatica risulta essere uniforme per silici aventi granulometria attiva Gr all'interno del range indicato; silici precipitate e gel di silice con granulometria superiore a 60 micron danno luogo a variazioni cromatiche disuniformi (puntinatura), con risultati estetici insoddisfacenti. Silici precipitate di granulometria inferiore a 5 micron e gel di silice di granulometria inferiore a 1 micron non danno invece luogo a variazioni cromatiche significative.

La granulometria a cui si fa riferimento è quella che si ottiene mediante un granulometro con detector a diffrazione laser come previsto dalla norma ISO 13320-1 (1999), dotato di campionatore ad umido. I campioni di silice vengono normalmente trattati prima dell'analisi (ad esempio mediante agitazione, trattamento con ultrasuoni o aggiunta di tensioattivi) in modo da ottenere una dispersione stabile delle particelle nel solvente utilizzato per la determinazione (generalmente acqua). Nel caso delle silici precipitate e dei gel di silice questi trattamenti spezzano le strutture terziarie labili (aggregati) e la granulometria misurata corrisponde a quella delle particelle secondarie stabili (agglomerati).

A rappresenta l'area superficiale complessiva della silice espressa in m^2/g e misurata con il metodo B.E.T. (porosimetro ad azoto). Per materiali porosi il contributo all'area superficiale dovuto alla superficie esterna delle particelle è trascurabile e l'area superficiale complessiva coincide quasi interamente con l'area superficiale interna dovuta alle

porosità del materiale. Pertanto maggiore è l'area superficiale complessiva, maggiormente poroso è il materiale. Perché la condizione $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ sia soddisfatta, le silici precipitate ed i gel di silice utili alla realizzazione dell'invenzione devono essere materiali porosi, cioè devono avere un'area B.E.T. $A \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ dovuta alla superficie interna dei pori e contemporaneamente devono avere granulometria adeguata, vale a dire una frazione granulometrica Gr tanto più prossima al 100% quanto più il valore dell'area superficiale A è di poco superiore a 100 m^2/g . Silici aventi bassa area superficiale dovuta essenzialmente alla superficie esterna delle particelle, hanno valori di S inferiori a 100 m^2/g e non sono adatte ad essere utilizzate nel procedimento secondo l'invenzione. Esse infatti non possiedono porosità e quindi superficie attiva S sufficiente, indipendentemente dalla loro frazione granulometrica attiva Gr. Anche silici con area superficiale A $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ dovuta essenzialmente all'area superficiale esterna delle particelle non possono essere impiegate nel procedimento secondo l'invenzione. Esse avranno infatti una granulometria estremamente fine ed una frazione granulometrica attiva Gr bassa o nulla ed avranno pertanto una superficie attiva S inferiore a 100 m^2/g .

Il procedimento secondo l'invenzione può essere attuato aggiungendo la silice precipitata e/o il gel di silice alle materie prime oppure alla barbottina.

La prima possibile variante del procedimento prevede di miscelare la silice precipitata e/o il gel di silice alle materie prime a monte dell'intero ciclo di lavorazione. Poiché, in questo caso, le silici subiscono un

processo di macinazione insieme alle materie prime a cui sono mescolate, la granulometria iniziale delle silici può essere del tutto o in parte superiore a 60 micron e la superficie attiva S può inizialmente essere inferiore a $100 \text{ m}^2/\text{g}$. La macinazione non influisce in modo significativo sull'area superficiale, mentre influenza fortemente la distribuzione granulometrica delle silici: durante la macinazione la granulometria viene ridotta ed aumenta la frazione granulometrica attiva Gr. In tal modo il valore della superficie attiva S diventa $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ al momento del trattamento del materiale additivato con le soluzioni coloranti.

Una seconda variante del procedimento secondo l'invenzione prevede di mescolare la silice precipitata e/o il gel di silice alla barbottina in uscita dai mulini. In questo caso le silici non subiscono ulteriori processi di macinazione; per questo motivo la superficie attiva S della silice precipitata e/o del gel di silice aggiunti alla barbottina deve essere $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ già al momento dell'aggiunta all'impasto. Ciò equivale a dire che la granulometria iniziale delle silici deve essere caratterizzata da una frazione granulometrica Gr già compresa nell'intervallo ottimale.

Per l'attuazione del procedimento secondo l'invenzione la silice precipitata e/o il gel di silice vengono aggiunti all'impasto ceramico in quantità complessivamente compresa tra 1% e 15% in peso, preferibilmente tra 2 e 10% in peso, di silice secca rispetto all'impasto ceramico secco.

L'aggiunta di un additivo ad un impasto ceramico deve influenzare il meno possibile sia le caratteristiche tecniche del prodotto finito

(mattonella), sia le caratteristiche tecniche dell'impasto stesso, in particolare la sua lavorabilità (data ad es. da viscosità, densità ecc.); l'aggiunta di silice precipitata e/o gel di silice in percentuali superiori al 15% in peso permette ugualmente di attuare il procedimento secondo l'invenzione, ma presenta svantaggi che rendono l'invenzione di impossibile applicabilità industriale. Ad esempio, il carico di rottura in crudo delle mattonelle diminuisce drasticamente rendendo impossibile la decorazione automatizzata del materiale ceramico additivato e contemporaneamente aumenta il ritiro durante la cottura compromettendo la planarità delle mattonelle. Preferibilmente la quantità complessiva di silice aggiunta all'impasto ceramico è compresa tra 2% e 10% in peso, ancora più preferibilmente tra 3% e 7% in peso di silice secca rispetto all'impasto ceramico secco. L'additivazione di un impasto di composizione tradizionale con silice secondo l'invenzione può rendere necessaria una riformulazione dell'impasto stesso mediante opportune modifiche della composizione ponderale delle materie prime, oppure mediante l'aggiunta additivi noti al tecnico del ramo, come deflocculanti (tripolifosfati) e leganti (poliacrilati), allo scopo di mantenere entro valori standard le caratteristiche tecniche del prodotto finito (carico di rottura, ritiro, planarità, sporcabilità).

Per l'attuazione del procedimento di colorazione secondo l'invenzione i materiali ceramici a cui è stata aggiunta silice precipitata e/o gel di silice vengono trattati con soluzioni acquose di sali inorganici di Fe(II) o derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III). Particolarmente preferite per l'attuazione del procedimento secondo l'invenzione risultano le soluzioni





coloranti acquose contenenti da 0.1% a 20% in peso di Ferro (espresso come Fe elementare). I sali inorganici di Fe(II) utili alla realizzazione dell'invenzione sono sali inorganici solubili in acqua oppure solubilizzabili in acqua per reazione con acidi minerali. Particolarmente preferite risultano soluzioni coloranti acquose contenenti ferro (II) ammonio sulfato, ferro (II) sulfato, ferro (II) cloruro, ferro (II) perclorato, potassio esacianoferrato (II), ammonio esacianoferrato (II).

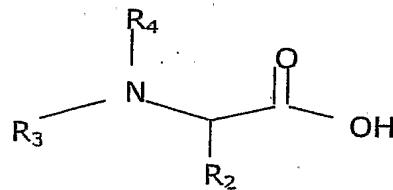
I derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III) sono preferibilmente sali e/o complessi di Fe(II) e/o Fe(III) con composti organici scelti nel gruppo:

acetilacetone; acido ascorbico;

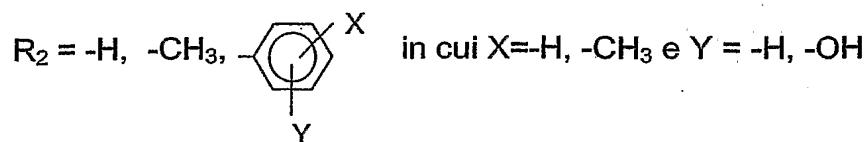
acidi carbossilici di formula generale R_1-COOH e/o un loro sale sodico, potassico o ammonico in cui R_1 rappresenta idrogeno, un anello benzenico o un gruppo alchilico o alchenico con da 1 a 9 atomi di carbonio, eventualmente sostituiti con da 1 a 6 gruppi

$-COOH$, $-OH$, NH_2 e/o $-SH$;

ammino acidi di formula generale

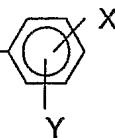


e/o un loro sale sodico, potassico o ammonico, dove



dove R_3 ed R_4 possono essere uguali o diversi tra loro e rappresentano idrogeno, un gruppo alchilico con da 1 a 4 atomi di carbonio eventualmente sostituito con gruppi $-OH$, $-(CH_2)_n-COOH$ dove $n=1-3$,

$-(CH_2)_m-NH_{(2-k)}-(CHR_5-COOH)_k$ in cui $m=1-6$ e $k=1$ o 2 , dove

$R_5 = -H, -CH_3$,  in cui $X=-H, -CH_3$ e $Y = -H, -OH$.

Tali sali e/o complessi organici sono a disposizione sul mercato oppure possono essere facilmente preparati dal tecnico del ramo per reazione tra un sale di ferro inorganico e l'acido o il carbossilato corrispondente; la loro solubilità in acqua può essere aumentata salificando parzialmente le funzioni acide con ammoniaca, KOH o NaOH oppure le funzioni amminiche con acidi. Le soluzioni acquose di derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III) così ottenute possono essere utilizzate tal quali come soluzioni coloranti.

Esempi non limitativi di soluzioni coloranti utili alla realizzazione dell'invenzione sono soluzioni acquose di sali e/o complessi organici di Fe(II) e/o Fe(III) con acido formico, acetico, propionico, butirrico, lattico, glicolico, ossalico, tartarico, citrico, maleico, fumarico, citraconico, gluconico, amminoadipico, amminobutirrico, amminocapronico, amminocaprilico, 2-ammino-4-idrossi butirrico, ammino isobutirrico, levulinico, tioglicolico, salicilico, glicina, acido etilendiamminotetracetico (EDTA), acido 1,3-Propilendiamminotetracetico, acido Etilendiammino-*N,N'*-bis (2-idrossifenilacetico) (EDDHA), acido etilendiammino-*N,N'*-bis (2-idrossi 4-metilfenilacetico) (EDDHMA), acido dietilentriamminopentacetico (DTPA), acido idrossietilendiamminotriacetico (HEDTA), acido nitrilo triacetico.

In una realizzazione particolarmente preferita del procedimento secondo l'invenzione, per la colorazione del materiale ceramico additivato viene

impiegata una soluzione acquosa di ferro ammonio citrato contenente dal 0,3 al 20% in peso di ferro (espresso come Fe elementare). Ancora più preferibilmente viene impiegata, una soluzione acquosa di ferro ammonio citrato contenente dal 1 al 20% in peso di ferro (espresso come Fe elementare).

Le soluzioni coloranti utili alla realizzazione del procedimento secondo l'invenzione possono comprendere anche uno o più solventi miscibili con acqua scelti nel gruppo: alcoli idrosolubili, glicoli propilenici, glicoli etilenici, eteri glicolici.

La caratteristica dell'invenzione, aumento di a^* e diminuzione di L^* , e considerando che il rosso è uno dei colori fondamentali, è altresì estremamente utile per ottenere interessanti variazioni cromatiche dei colori attualmente disponibili. Pertanto le soluzioni coloranti contenenti ferro sotto forma di sali inorganici di Fe(II) o derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III) utili alla realizzazione dell'invenzione possono comprendere anche altri ioni di metalli cromofori, sotto forma di sali inorganici e/o derivati organici di metalli scelti nel gruppo: Co, Ni, Cr, Ru, Au, Mn, Ti, Zn, Zr, Sb, V, Pd o loro miscele. Dette soluzioni coloranti contengono 0,1-18,2%, preferibilmente 0,3-18,2% in peso di Ferro (espresso come Fe elementare), con una concentrazione massima dei cationi del 20%, preferibilmente del 19,5%, ed il rapporto Fe/Me è compreso tra 15/1 e 1/5, preferibilmente tra 13,9/1 e 1/5.

Il procedimento di colorazione dei materiali ceramici secondo l'invenzione prevede i seguenti step operativi:

(a) aggiunta di silice precipitata e/o gel di silice all'impasto ceramico

da formare in quantità compresa tra 1% e 15%, preferibilmente compresa tra 3% e 7%, in peso di silice secca rispetto all'impasto ceramico secco;

- (b) formatura dell'impasto ceramico;
- (c) essiccazione del materiale ceramico formato;
- (d) trattamento del materiale ceramico proveniente dallo step precedente con almeno 10 g/m² di soluzione colorante;
- (e) essiccazione del materiale ceramico proveniente dallo step precedente;
- (f) cottura del materiale ceramico.

Il procedimento secondo l'invenzione è risultato particolarmente adatto alla colorazione di materiali ceramici destinati alla levigatura, preferibilmente gres porcellanato.

Lo step (a) viene effettuato aggiungendo la silice alle materie prime ceramiche oppure alla barbottina.

Lo step (b) viene realizzato mediante le tecniche di pressatura dei materiali ceramici attualmente in uso (singolo o doppio caricamento).

Lo step (c) viene normalmente condotto a temperature attorno ai 100°-120°C ed ha la funzione di ridurre il contenuto di acqua del materiale ceramico al di sotto del livello critico imposto dai cicli di cottura rapidi che caratterizzano i moderni impianti ceramici. Tale livello critico varia a seconda del materiale ceramico e del relativo ciclo di cottura; a titolo esemplificativo si riporta che il contenuto di acqua residuo dopo l'essiccamiento di una mattonella in gres porcellanato è generalmente inferiore allo 0,5%.



Opzionalmente, tra lo step (c) e lo step (d) possono essere eseguiti uno o più steps (c') intermedi di pre-trattamento del materiale ceramico essiccato impiegando acqua o soluzioni acquose di acidi mono- o poli-carbossilici. Preferibilmente, tali acidi mono- o poli-carbossilici contengono da 1 a 10 atomi di carbonio, con eventualmente da 1 a 5 sostituenti ossidrilici, amminici o tiolici nella catena alifatica, eventualmente salificati, parzialmente o completamente con ammonio, ammine e/o metalli alcalini e/o metalli alcalini-terrosi. Normalmente vengono applicati fino 300 g/m² di soluzione pre-trattante. Preferibilmente il pre-trattamento viene attuato mediante applicazioni a disco o a spruzzo.

Il trattamento del materiale ceramico descritto nello step (d) avviene mediante tecniche applicative note all'esperto del ramo: pittura, spruzzatura, discatura, serigrafia piana o rotativa, stampa con cilindri di silicone, stampa digitale con sistema a getto d'inchiostro ("drop on demand") oppure a deflessione magnetica, in modo da formare disegni e decori che ricoprono del tutto o in parte la superficie ceramica trattata.

In funzione della tecnica applicativa impiegata, le soluzioni coloranti devono avere viscosità diversa al momento dell'utilizzo; per questo motivo le soluzioni coloranti vengono normalmente addensate in pasta con opportuni addensanti, generalmente gomme naturali o amidi. Il trattamento con soluzioni coloranti allo step (d) può essere effettuato mediante una o più applicazioni successive; tra due applicazioni successive il materiale in decorazione può eventualmente essere lasciato asciugare per un tempo variabile.

JF

Opzionalmente, tra lo step (d) e lo step (e) il materiale ceramico decorato può essere post-trattato, nell'ambito di uno o più steps intermedi (d'), con acqua o soluzioni acquose di acidi mono- o poli-carbossilici. Preferibilmente, tali acidi mono- o poli-carbossilici contengono da 1 a 10 atomi di carbonio, con eventualmente da 1 a 5 sostituenti ossidrilici, amminici o tiolici nella catena alifatica, eventualmente salificati, parzialmente o completamente con ammonio, ammine e/o metalli alcalini e/o metalli alcalini-terrosi, generalmente fino ad una quantità massima di soluzione post-trattante di 300 g/m². Preferibilmente il post-trattamento viene attuato mediante applicazioni a disco o a spruzzo.

Lo step di essiccazione (e) ha lo scopo di uniformare l'assorbimento della soluzione colorante e può essere effettuato a temperature comprese tra la temperatura ambiente, con tempi di equilibratura lunghi (circa 8 ore), oppure a temperature di 60 – 70°C circa, per tempi di equilibratura più brevi (circa 60 minuti).

Il ciclo di cottura dello step (f) dipende dal tipo di materiale trattato; nel caso del gres porcellanato, un ciclo di cottura standard ha una durata di 45 – 65 minuti (freddo – freddo) ed una temperatura massima di cottura di 1200 - 1220 °C.

Il procedimento secondo l'invenzione permette di ottenere una variazione della resa cromatica delle soluzioni coloranti in superficie e/o all'interno del materiale ceramico decorato per la profondità necessaria per permettere eventuali successive lavorazioni. In base alla tecnica applicativa usata la profondità può essere regolata agendo sulla viscosità delle soluzioni, sulla quantità di ferro applicata che a sua volta è

funzione della quantità deposta e della concentrazione in ferro, sulle quantità dei pre- o post-trattamenti eseguiti. La profondità di penetrazione può arrivare anche a 4 mm. I materiali ceramici decorati possono quindi essere sottoposti, dopo cottura, a successive lavorazioni mediante trattamenti di satinatura, levigatura, lucidatura o lappatura, a seconda dell'effetto estetico desiderato, asportando materiale dalla superficie per una profondità generalmente superiore a 50 μm . Ad ogni modo, la profondità di penetrazione è tale da permettere anche lavorazioni asportanti fino a 3 mm di materiale, il che è importante particolarmente su piastrelle di dimensioni elevate (fino ad un metro quadro), nel caso delle quali una eventuale curvatura assunta in cottura raggiunge, in punti distanti dal centro di curvatura, deviazioni notevoli dalla planarità, richiedendo poi profondità di lavorazione elevate per ristabilirla.

ESEMPI

Tutti gli esempi che seguono sono stati realizzati aggiungendo le silici ad un impasto per gres porcellanato fornito dalla ARKIM S.p.A., gruppo Cooperativa Ceramica d'Imola S.p.A., la cui composizione ponderale in ossidi prima dell'additivazione è la seguente:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
68-69%	18-19%	0.4-0.5%	0.35-0.45%	0.35-0.45%
Na_2O	K_2O	MgO	ZrO_2	Perdita al fuoco
4.0-4.5%	1.4-1.5%	0.05-0.1%	4.5-5.0%	2.0-2.5%

I provini e le mattonelle sono stati cotti in un forno industriale avente un ciclo di cottura per gres porcellanato da 60 min. (freddo-freddo) e una temperatura massima di 1200°C. Alcuni provini e mattonelle sono stati levigati con mole diamantate fino ad una profondità di circa 0,6 mm. Le

misurazioni del colore sono state effettuate secondo il sistema L*a*b*, utilizzando un colorimetro Dr. Lange Modello Spectrapen (LZM224 - Standard No.1009). La granulometria delle silici è stata misurata disperdendo 0.1g di silice in acqua distillata contenente 0.05% di tensioattivo (sodio esametafosfato oppure sodio pirofosfato). I campioni sono stati analizzati con un granulometro Malvern 2000 dopo essere stati sottoposti a trattamento con ultrasuoni alla massima potenza per tempi variabili tra 1 e 30 minuti in funzione dello stato di aggregazione iniziale del campione. Le misure di area superficiale secondo il metodo B.E.T. sono state ottenute con un porosimetro ad azoto Micromeritics ASAP2010 sulle silici tal quale. Tutti i valori di delta E riportati in seguito sono riferiti alla differenza di risultante cromatica delle soluzioni coloranti applicate sull'impasto additivato e sull'impasto non additivato.

ESEMPI 1-5

100g di impasto ceramico atomizzato sono stati dispersi in acqua (rapporto acqua:impasto=1:2). Alla barbottina ottenuta è stato aggiunto il 5%, rispetto all'impasto ceramico secco, di ciascuna silice sotto agitazione. L'impasto ceramico additivato è stato essiccato in stufa a 100°C fino a peso costante, sgretolato (residuo nullo su setaccio a maglie di 1 mm), reidratato fino ad avere un contenuto del 5% in acqua e pressato in provini delle dimensioni di 110 x 55 mm. Il materiale ceramico formato è stato essiccato in stufa a 100°C fino ad un contenuto di acqua residuo inferiore a 0,5%. Caratteristiche delle silici utilizzate:

No. Esempio	NOME COMMERCIALE	TIPO silice	Gr (%)	A (m ² /g)	S (m ² /g)
1	Ultrasil VN3 – Degussa	ppt	83.36	168.1	140.15
2	Sipernat 700 – Degussa	ppt	79.61	689.6	542.10
3	Wide pore Silica – Meigao Chemical	gel	91.86	283.7	260.6
4	Daisogel SP60-3P – Daiso Corp.	gel	100.00	434	434.0
5	Daisogel SP200-15P – Daiso Corp.	gel	89.94	189	170.0



Gli Esempi sono stati realizzati applicando 1 goccia (peso: 0.047±0.005g, diametro medio macchia di colore formatasi: 1.3 cm) di soluzione colorante acquosa di ferro ammonio citrato al 1% in peso di Fe sui provini destinati a rimanere grezzi e al 2.5% in peso di Fe sui provini destinati alla levigatura. Le soluzioni coloranti sono state ottenute solubilizzando ferro ammonio citrato al 28% in peso di Fe in una soluzione acquosa al 10% in peso di triammonio citrato.

No. Esempio	GREZZO				LEVIGATO			
	L	a*	b*	ΔE	L	a*	b*	ΔE
1	65.34	11.06	18.61	10.47	71.98	7.25	10.45	10.64
2	61.90	13.45	15.29	14.56	67.81	10.53	11.17	15.96
3	61.04	16.15	18.86	17.25	66.11	10.30	12.32	17.45
4	58.35	16.76	24.61	20.86	64.37	8.67	16.56	19.45
5	59.55	18.06	16.04	19.28	63.96	12.60	12.90	20.52
STANDA								
RD non additivato	73,48	4,75	16,74		81,10	1,90	9,30	

ESEMPI 6-11: COMPARATIVI

Sono stati preparati dei provini di impasto per gres porcellanato come descritto negli Esempi 1-5, addizionando all'impasto silici aventi le seguenti caratteristiche:

No. Esempio	NOME COMMERCIALE	TIPO silice	Gr (%)	A (m ² /g)	S (m ² /g)
6	Sident 9 – Degussa	ppt	74.64	45.2	33.7
7	Sipernat 320DS - Degussa	ppt	54.22	142.1	77.0
8	Shree K – Shree Chem. Ind.	ppt	87.08	96.0	83.6
9	Ludox TM50 – Grace Davison	Colloidale	0	140	0
10	Quarzo – Sibelco	Quarzo	92.11	1.5	1.4
11	Davisil 634 – Grace	gel	6.77	462.4	31.3

Gli Esempi sono stati realizzati applicando 1 goccia (peso: 0.047 ± 0.005 g, diametro medio macchia di colore formatasi: 1.3 cm) di soluzione colorante acquosa di ferro ammonio citrato come negli Esempi 1-5.

No. Esempio	GREZZO				LEVIGATO			
	L	a*	B*	ΔE	L	a*	b*	ΔE
6	75,26	4,03	17,35	2,01	82,47	0,84	7,25	2,68
7	71,92	6,86	21,63	5,55	80,40	1,64	9,05	0,79
8	72,45	6,44	20,64	4,37	79,94	1,88	9,25	1,16
9	73,90	4,66	15,86	0,98	78,42	2,07	9,72	2,72
10	75,06	3,49	15,85	2,21	80,50	1,61	9,14	0,69
11	/	/	/	(*)	/	/	/	(*)
STANDA								
RD non additivato	73,48	4,75	16,74		81,10	1,90	9,30	

(*) Superficie punitata la cui misura di valori L*a*b*non è indicativa

ESEMPI 12-14

Mattonelle 33x33 cm sono state preparate e colorate secondo il seguente procedimento:

- (a) alla barbottina di impasto per gres porcellanato è stato aggiunto il 5% in peso di gel di silice Wide pore Silica – Meigao Chemicals (Gr=91.86%; A=283.7 m²/g, S=260.6 m²/g) e l'impasto additivato è stato atomizzato;
- (b) l'impasto addizionato di silice è stato formato in mattonelle di dimensioni 33x33 cm;
- (c) le mattonelle sono state essiccate in essiccatore ad una temperatura massima di 120°C con un ciclo di essiccazione di circa 60 minuti;
- (d) sul materiale ceramico formato sono state applicate tramite serigrafia soluzioni coloranti acquose a diversa concentrazione di Fe sotto forma di ferro ammonio citrato, addensate alla giusta viscosità per aggiunta di amido modificato per essere utilizzate con retini a 36 o 90 fili;
- (d') il materiale ceramico è stato post trattato con 220 g/m² di soluzione acquosa all'8% di sodio 2-idrossi 1,2,3,-triidrossicarbonil propano;
- (e) il materiale ceramico decorato è stato essiccato a temperatura ambiente per circa 6 ore;
- (f) le mattonelle sono state cotte in forno industriale avente un ciclo di cottura di 60 min. (freddo-freddo) e una temperatura massima di 1200°C.

Dopo cottura le mattonelle sono state levigate fino ad una profondità di circa 0,6 mm.

No. Esempio	% Fe	No. Fili *	IMPASTO ADDITIVATO			STANDARD			ΔE
			L	a*	b*	L	a*	b*	
12	10	36	56,82	16,08	15,17	76,21	11,92	11,47	24,29
13	14	90	53,36	16,51	14,53	76,79	11,46	9,97	28,22
14	20	90	46,08	16,35	15,63	76,14	11,29	10,06	34,08

* i retini a 36 ed a 90 fili depositano rispettivamente 64,8 e 29,6 cc./mq

ESEMPI 15-25 Derivati diversi di Ferro II e III

L'impasto additivato di silice come descritto negli Esempi 1-5 è stato formato in mattonelle di dimensioni 33x33 cm sulle quali sono state applicate 2 gocce (peso medio complessivo: 0.094 ± 0.005 g, diametro medio macchia di colore formatasi: 1.8 cm) di ciascuna soluzione colorante. Sulle mattonelle destinate a rimanere grezze sono state applicate soluzioni coloranti contenenti 1.0% in peso di ferro (espresso come Fe elementare) mentre sulle mattonelle destinate alla levigatura sono state applicate soluzioni al 2.5% di ferro. Successivamente le mattonelle sono state cotte in forno industriale e levigate. Caratteristiche della silice aggiunta all'impasto:

Nome commerciale: Wide pore Silica – Meigao Chemicals; Gr=91.86%;
A=283.7 m²/g; S=260.6 m²/g (come da esempio 3 precedente).

Soluzioni coloranti utilizzate:

No. esempio

- 15 Potassio esacianoferrato (II)
- 16 Ferro (II) ammonio solfato
- 17 Ferro (II) cloruro





- 18 Ferro (II) solfato
- 19 Ferro (III) citrato
- 20 Ferro (III) ammonio ossalato
- 21 disodio ferro(III) pentetate ("Aldrich 27459-5G: diethylenetriamine pentaacetic acid iron(III) disodium salt dihydrate 98%")
- 22 Ferro (II) ascorbato
- 23 complesso ferro-ammoniacale dell'acido etilendiamminotetracetico
- 24 Ferro (II) gluconato: La soluzione colorante acquosa è stata ottenuta aggiungendo al ferro (II) gluconato una soluzione acquosa di NH₄OH al 30% fino ad ottenere solubilizzazione del composto.
- 25 Ferro glicinato cloroidrato: La soluzione colorante acquosa è stata preparata per reazione di FeCl₂ • 4H₂O con glicina.

No. Esempio	GREZZO		LEVIGATO	
	ΔE		ΔE	
15	22.87		17.71	
16	20.01		20.61	
17	13.79		18.96	
18	14.98		18.84	
19	22.28		17.22	
20	18.98		17.24	
21	18.46		21.07	
22	15.26		24.28	
23	18.91		22.28	
24	23.10		25.26	
25	19.64		13.56	

ESEMPI 26-47

Su mattonelle di dimensioni 33x33 cm preparate come descritto negli Esempi 15-25 sono state applicate 2 gocce (peso complessivo: 0.110 ± 0.005 g, diametro medio della macchia di colore formatasi 1,6 cm) di ciascuna soluzione colorante acquosa contenente Fe - sotto forma di ferro ammonio citrato - e altri metalli cromofori sotto forma dei seguenti sali e/o complessi: Manganese ammonio citrato, Zinco ammonio citrato, Cobalto ammonio citrato, Vanadio ammonio citrato, Zirconio ammonio carbonato, Rutenio glicolato, Titanio ammonio lattato, Cromo ammonio citrato, Nichel ammonio citrato, Oro acetilcisteinato. Dove non espressamente riportato la levigatura è stata di 0,6 – 0,8 mm.



No. Esempio	Me	Fe/Me	% elemento in peso	GREZZO	LEVIGATO
				ΔE	ΔE
26	Mn	1/1,4	Fe 1,25/Mn 1,69	23,70	11,89
27	Mn	6,7/1	Fe 3,75/Mn 0,56	13,60	19,27
28	Zn	1/3,6	Fe 1,25/Zn 4,50	15,19	15,53
29	Co	3,9/1	Fe 1,88/Co 0,48	15,16	14,99
30	V	1/3	Fe 1,25/V 3	13,20	10,14
31	V	3,8/1	Fe 1,88/V 0,50	20,34	13,66
32	Zr	1/3,3	Fe 0,75/Zr 2,48	19,50	11,02
33	Zr	1/1,4	Fe 2,50/Zr 3,55	12,57	28,08
34	Ru	5,0/1	Fe 1,88/Ru 0,38	12,99	9,14
35	Ti	1,2/1	Fe 2,50/Ti 2,00	9,70	6,47
36	Ni	1,39/1	Fe 1,25/Ni 0,95	7,57	9,05
37	Au	10/1	Fe 1,25/Au 0,12	9,27	8,54
38	Co, V	1/3,5	Fe 0,95/Co 0,53/V 2,60	10,10	7,86
39	Co, Ru	1/1,16	Fe 1,10/Co 1,05/Ru 0,225	11,32	6,66
40	Ni, Co	1,7/1	Fe 1,25/Ni 0,54/Co 0,22	9,01	8,05
41	Cr, Co	1,5/1	Fe 1,25/Cr 0,41/Co 0,38	11,89	8,33
42	Co, Mn, Ru	1/1,3	Fe 1,50/Co 0,66/Mn 0,96/Ru 0,30	12,48	10,39
43	Co, Mn, Au	1,6/1	Fe 1,02/Co 0,40/Au 0,05/Mn 0,19	16,24	6,74
44*	Ru	10/1	Fe 0,3/Ru 0,03	10,19	12,52
45*	Co	10/1	Fe 0,3/Co 0,03	6,7	13,17
46*	Zr	1/5	Fe 0,3/Zr 1,5	13,42	7,93
47*	Zr	1/5	Fe 0,5/Zr 2,5	23,16	14,84

*Levigatura variabile da 1,8 a 2,2 mm

Di seguito, per maggiore chiarezza, sono riportati i colori ed i $L^*a^*b^*$ delle prove 26 – 47

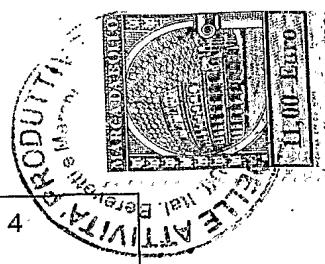
1: Colore Supporto Grezzo non additivato

2: Colore supporto Grezzo additivato

3: Colore Supporto Levigato non additivato

4: Colore Supporto Levigato additivato

No. Esempio	Me	1	2	3	4
26	Mn	beige	Grigio viola	Beige chiaro	Grigio rosa
27	Mn	marrone	Marrone scuro	Beige verde	Marrone rosa
28	Zn	Grigio verde	Grigio tortora	Grigio chiaro	Rosa beige
29	Co	grigio	Grigio viola scuro	Azzurro chiaro	grigio
30	V	Grigio beige	Grigio viola	beige	Grigio rosa
31	V	Beige verde	Rosso mattone	beige	Rosso mattone chiaro
32	Zr	beige	Rosa arancio	incolore	Rosa carne
33	Zr	Giallo marrone	Rosso mattone	Grigio beige chiaro	Ruggine
34	Ru	Grigio verde	Marrone	grigio	Grigio marrone
35	Ti	Giallo verde	Verde oliva	Beige verde	ambra
36	Ni	Ocra bruna	Marrone	Beige chiaro	nocciola
37	Au	Rosa carne	Rosso cremisi o mattone	Rosa chiaro	Rosa mattone
38	Co, V	grigio	Grigio scuro	Grigio chiaro	Grigio rosa
39	Co, Ru	Grigio blu	Grigio scuro	Grigio azzurro	grigio
40	Ni, Co	Verde militare	Marrone scuro	Grigio chiaro	nocciola
41	Cr, Co	Verde militare	Grigio scuro	Grigio verde	grigio
42	Co, Mn, Ru	Grigio azzurro	Grigio scuro	Grigio	grigio scuro
43	Co, Mn, Au	grigio	Grigio scuro	Grigio chiaro	grigio
44	Ru	Grigiastro lieve	Quasi assente	Rosa grigio	Grigio rosato
45	Co	Grigio chiarissimo	Assente	Grigio rosa	Rosa carne
46	Zr	Beige lievissimo	Assente	Rosa scuro	Rosa chiaro
47	Zr	Beige	Assente	Rosa cupo	Rosa intenso



No. Esempio	Me	1			2			3			4		
		L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
26	Mn	72.05	2.56	13.94	50.35	4.06	4.53	78.32	1.61	10.54	67.13	5.47	9.37
27	Mn	44.56	4.96	6.91	43.96	12.91	17.94	72.17	2.88	14.55	54.06	8.03	10.46
28	Zn	74.27	1.47	12.57	59.23	3.49	11.96	78.68	1.31	9.10	65.26	7.73	13.55
29	Co	58.72	-0.87	7.47	44.79	1.03	1.81	78.51	-0.07	4.96	64.09	2.99	7.66
30	V	69.70	2.61	10.48	57.35	6.46	7.85	76.51	2.38	10.53	67.84	7.33	12.32
31	V	70.55	3.75	16.13	53.28	14.35	14.32	79.23	1.92	10.34	69.26	9.55	15.71
32	Zr	78.54	1.70	12.53	63.93	13.6	17.54	82.48	1.01	7.27	74.71	6.3	13.02
33	Zr	63.25	8.00	20.41	54.81	12.58	12.3	79.49	1.38	9.33	56.21	14.8	11.47
34	Ru	59.14	1.41	11.85	47.73	6.96	9.06	68.20	0.72	7.59	60.66	3.45	11.98
35	Ti	63.53	4.73	26.61	56.93	5.67	19.57	74.37	1.50	13.66	71.55	3.92	18.96
36	Ni	53.51	7.84	19.1	48.64	8.59	13.36	77.17	2.34	10.11	69.33	5.15	13.65
37	Au	62.45	8.24	10.16	55.45	13.62	12.99	78.62	2.50	7.14	73.02	7.26	11.49
38	Co, V	63.84	-0.77	3.48	53.87	0.29	2.28	71.52	-0.15	5.17	63.97	1.95	5.80
39	Co, Ru	53.10	-4.36	-1.55	42.45	-0.71	-0.37	65.67	-1.06	3.57	59.13	-0.22	4.50
40	Ni, Co	55.25	2.04	13.69	48.35	4.34	8.38	78.36	1.01	6.94	71.01	2.83	9.67
41	Cr, Co	58.33	1.72	11.21	47.97	2.44	5.41	77.60	0.44	8.28	69.66	2.44	9.82
42	Co, Mn, Ru	56.49	-2.34	2.24	44.36	0.1	0.64	63.06	-0.79	5.10	52.88	1.31	5.15
43	Co, Mn, Au	64.90	-0.11	3.19	48.81	1.79	2.03	78.03	0.67	5.57	71.59	2.38	6.56
44	Ru	80,63	0,73	10,63	74,66	6,02	16,97	79,91	1,23	9,15	71,15	6,32	16,5
45	Co	80,54	0,58	8,73	74,51	2,64	10,82	82,32	1,12	7,37	73,73	8,47	14,13
46	Zr	81,7	1,16	9,28	72,25	9,05	14,63	82,32	1,12	7,37	76,44	6,11	9,19
47	Zr	80,11	1,37	10,44	61,01	13,99	13,97	82,32	1,12	7,37	71,53	9,88	12,58

ESEMPI 48-53 Prove con cationi singoli

Con la stessa procedura degli esempi 26-47 sono state testate delle soluzioni contenenti i cationi singoli senza Ferro per evidenziare, comparandoli con i risultati delle miscele che lo contengono, la forte influenza dello stesso sull'impronta cromatica. Le mattonelle sono state levigate per una profondità di 03 – 0,5 mm. Caratteristiche silice usata

nell'impasto: Nome commerciale: Wide pore Silica – Meigao Chemicals;
 Gr=91.86%; A=283.7 m²/g; S=260.6 m²/g.

No. Esempio	Me		% elemento in peso	GREZZO	LEVIGATO
48	Ru		Ru 0,6	3,92	2,07
49	Cr		Cr 0,8	2,56	2,28
50	Ni		Ni 0,8	2,86	2,26
51	Ni		Ni 1,6	1,67	4,84
52	Fe		Fe 1	18,95	8,61
53	Fe		Fe 2,5	17,62	29,03

ESEMPI 54-58 Prove con applicazione serigrafica di miscele

Con la stessa procedura degli esempi 12-14 sono state testate delle soluzioni contenenti Ferro ed altri cationi. I composti utilizzati per introdurre nelle soluzioni i cationi diversi dal Ferro sono elencati nella descrizione degli esempi 26-47.

Es. No.	Me	Fe/Me	% Cationi	% Tot. cationi	Prof. Levig.	IMPASTO ADDITIVATO			STANDARD			ΔE
						L	a*	b*	L	a*	b*	
54	Zr	10/1	Fe 17,62/ Zr 1,76	19,38	0,3-0,4	48,93	12,90	13,93	78	1,19	9,28	31,67
55	Zr	1/5	Fe 2,58/ Zr 12,89	15,47	0,3-0,4	73,06	7,09	11,44	81,68	0,93	7,31	11,37
56	Sb/Cr	13,9/1	Fe18,2/Sb 1,152/Cr 0,1584	19,5	0,3-0,4	49,73	9,53	13,04	80,44	1,04	8,6	32,18
57	Sb/Cr	1/3,6	Fe3,34/Sb 10,66/Cr 1,47	15,47	0,3-0,4	74,55	2,05	14,6	80,08	0,91	11,43	6,48
58	Sb	8,8/1	Fe12,74/ Sb 1,44	14,18	0,6-0,7	56,84	9,57	14,79	80,4	1,06	8,23	25,91

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di colorazione per ottenere sulla superficie e/o all'interno del materiale ceramico cotto una variazione della risultante cromatica di soluzioni coloranti a base di ferro, caratterizzato dal fatto che:

(a) all'impasto ceramico viene aggiunto dal 1% al 15% in peso rispetto all'impasto ceramico secco di silice precipitata e/o gel di silice aventi superficie attiva $S \geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ al momento della colorazione, detta superficie attiva S essendo definita dalla formula

$$S = A \cdot Gr, \text{ dove:}$$

Gr è la frazione granulometrica compresa tra 5 e 60 micron per la silice precipitata e tra 1 e 60 micron per il gel di silice, e A è l'area superficiale della silice espressa in m^2/g misurata con il metodo B.E.T.;

(b) sulla superficie dell'impasto ceramico additivato vengono applicate soluzioni acquose comprendenti sali inorganici di Fe(II) o derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III);

(c) la variazione della risultante cromatica essendo pari a $\Delta E > 6$.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che all'impasto ceramico viene aggiunta silice precipitata e/o gel di silice in quantità complessivamente compresa tra 3% e 7% in peso di silice secca rispetto all'impasto ceramico secco.

3. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo le rivendicazioni da 1 a 2, caratterizzato dal fatto che il materiale ceramico additivato viene trattato con soluzioni acquose contenenti da 0.1% a 20% in peso di Ferro (espresso come Fe elementare) sotto forma di sali



inorganici di Fe(II) o derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III).

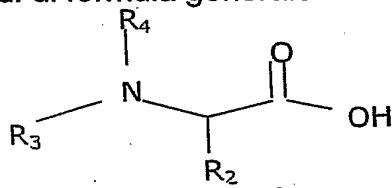
4. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo le rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che i derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III) sono sali e/o complessi con composti organici scelti nel gruppo

acetilacetone; acido ascorbico;

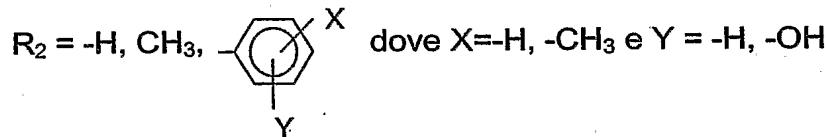
acidi carbossilici di formula generale R_1-COOH e/o un loro sale sodico, potassico o ammonico in cui R_1 rappresenta idrogeno, un anello benzenico o un gruppo alchilico o alchenico con da 1 a 9 atomi di carbonio eventualmente sostituiti con da 1 a 6 gruppi

$-COOH$, $-OH$, NH_2 e/o $-SH$;

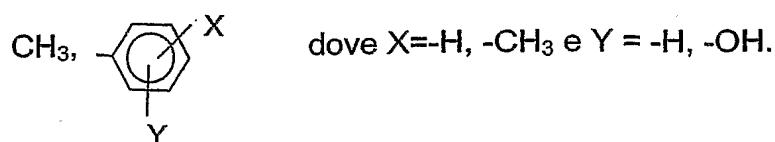
ammino acidi di formula generale



e/o un loro sale sodico, potassico o ammonico, in cui



dove R_3 e R_4 possono essere uguali o diversi tra loro e rappresentano idrogeno, un gruppo alchilico con da 1 a 4 atomi di carbonio eventualmente sostituito con gruppi $-OH$, $-(CH_2)_n-COOH$ dove $n=1-3$, $-(CH_2)_m-NH_{(2-k)}-(CH- R_5-COOH)_k$ in cui $m=1-6$ e $k=1$ o 2 , dove $R_5 = -H$,



5. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo le rivendicazioni da 1 a 4, caratterizzato dal fatto che per la colorazione del

materiale ceramico additivato viene impiegata una soluzione acquosa di ferro ammonio citrato contenente dal 0,3 al 20% in peso di Ferro (espresso come Fe elementare).



6. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo la rivendicazione 5, caratterizzato dal fatto che per la colorazione del materiale ceramico additivato viene impiegata una soluzione acquosa di ferro ammonio citrato contenente dal 1 al 20% in peso di Ferro (espresso come Fe elementare).

7. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo le rivendicazioni da 1 a 3, caratterizzato dal fatto che le soluzioni coloranti sono soluzioni acquee contenenti ferro (II) ammonio solfato, ferro (II) solfato, ferro (II) cloruro, ferro (II) perclorato, potassio esacianoferrato (II), ammonio esacianoferrato (II).

8. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo le rivendicazioni da 1 a 7, caratterizzato dal fatto che le soluzioni coloranti contenenti ferro sotto forma di sali inorganici di Fe(II) o derivati organici di Fe(II) e/o Fe(III) comprendono anche sali inorganici e/o derivati organici di metalli scelti nel gruppo: Co, Ni, Cr, Ru, Au, Mn, Ti, Zn, Zr, Sb, V, Pd o loro miscele.

9. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che le soluzioni coloranti contengono 0,1-18,2% in peso di Ferro (espresso come Fe elementare), con una concentrazione massima dei cationi del 20%, ed il rapporto in peso Fe/Me, dove per Me, in caso di più metalli diversi da Fe, si intende

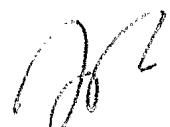
la somma in peso della concentrazione dei diversi metalli, è compreso tra 15/1 e 1/5.

10. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che le soluzioni coloranti contengono 0,3-18,2% in peso di Ferro (espresso come Fe elementare), con una concentrazione massima dei cationi del 19,5%, ed il rapporto in peso Fe/Me, dove per Me, in caso di più metalli diversi da Fe, si intende la somma in peso della concentrazione dei diversi metalli, è compreso tra 13,9/1 e 1/5.

11. Procedimento di colorazione di materiali ceramici secondo una delle rivendicazioni precedenti, caratterizzato dai seguenti step operativi:

- (a) aggiunta di silice precipitata e/o gel di silice all'impasto ceramico da formare in quantità compresa tra 1% e 15%, preferibilmente compresa tra 3% e 7%, in peso di silice secca rispetto all'impasto ceramico secco;
- (b) formatura dell'impasto ceramico;
- (c) essiccazione del materiale ceramico formato;
- (d) trattamento del materiale ceramico proveniente dallo step precedente con almeno 10g/m² di soluzione colorante;
- (e) essiccazione del materiale ceramico proveniente dallo step precedente;
- (g) cottura del materiale ceramico.

12. Procedimento per la colorazione di materiali ceramici secondo la rivendicazione 11, caratterizzato dal fatto che tra lo step (c) e lo step (d) vengono eseguiti uno o più steps (c') intermedi di pre-trattamento del materiale essiccato, impiegando acqua o soluzioni acquose di acidi



mono- o policarbossilici.

13. Procedimento per la colorazione di materiali ceramici secondo la rivendicazione 11 o 12, caratterizzato dal fatto che tra lo step (d) e lo step (e) vengono eseguiti uno o più steps (d') intermedi di post-trattamento del materiale anteriormente trattato con soluzione colorante, impiegando acqua o soluzioni acquose di acidi mono- o policarbossilici.

14. Procedimento per la colorazione di materiali ceramici secondo le rivendicazioni 11-13, caratterizzato dal fatto che lo step (a) è attuato aggiungendo la silice precipitata e/o il gel di silice alle materie prime oppure alla barbottina.

15. Materiale ceramico decorato, del tutto o in parte, secondo una delle varianti di procedimento descritte nelle rivendicazioni da 1 a 14.

16. Materiale ceramico decorato secondo la rivendicazione 15 la cui superficie è stata sottoposta dopo cottura a satinatura, levigatura, lucidatura o lappatura.

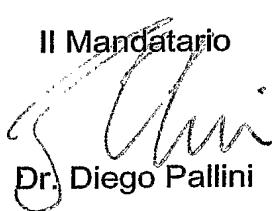
(WEI/as)

W.M.

Milano 23 Dicembre 2003

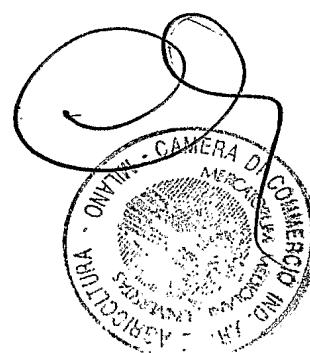
p. VIGNALI GRAZIANO

Il Mandatario



Dr. Diego Pallini

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE

Direzione Generale per lo sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi – Ufficio G2

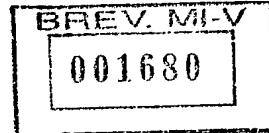
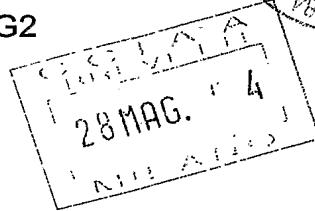
Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento per colorazione di materiali ceramici"

a nome: VIGNALI GRAZIANO

con sede in: SASSO MARCONI (BO)

depositata il 23.12.2003 con il n. MI2003A002570



ISTANZA DI CORREZIONE

Il sottoscritto VIGNALI GRAZIANO, di nazionalità italiana, con sede in SASSO MARCONI (BO), a mezzo Mandatario Dr. Diego Pallini (albo N. 484) della NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A., C.so di Porta Vittoria, 9 Milano, presso cui ha eletto domicilio a tutti gli effetti di legge chiede che venga concesso di apportare la seguente correzione formale.

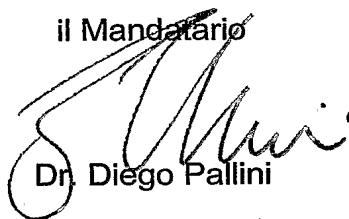
A causa di un errore di battitura, sul verbale di deposito e a pagina 2 della descrizione è stato indicato in modo errato il nome del secondo inventore GOIZZARDI Fabrizio.

Il nome esatto è GUIZZARDI Fabrizio.

Milano, 28 Maggio 2004

p. VIGNALI GRAZIANO

il Mandatario



Dr. Diego Pallini

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.

